

高等学校教学用书

稀土冶金原理 与工艺

张长鑫 张 新 编

*G*AODENG

XUEXIAO

JIAOXUE

YONGSHU

冶金工业出版社

高等学校教学用书

稀土冶金原理与工艺

北京科技大学 张长鑫 张新 编

冶金工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

稀土冶金原理与工艺/张长鑫等编. —北京: 冶金工业出版社, 1997

高等学校教学用书

ISBN 7-5024-1969-1

I. 稀… II. 张… III. 稀土金属-有色金属冶金-工艺-高等学校-教材 IV. TF845

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第24507号

出版人 张景云 (北京沙滩嵩祝院北巷39号, 邮编 100009)

河北三河市印刷厂印刷; 冶金工业出版社出版; 各地新华书店发行

1997年6月第1版, 1997年6月第1次印刷

787×1092 1/16; 25.5印张; 613千字; 397页; 1—1000册

31.60 元

前 言

本书是根据有色金属冶金专业“稀土冶金原理与工艺”课程教学大纲和我们多年稀土冶金的教学经验及科研成果，以及当今稀土冶金发展的新技术、新工艺编写而成。其主要内容包括：稀土金属的性质；稀土精矿分解；稀土纯化合物制取；稀土铁合金的制取；稀土金属及高纯金属的制取；致密金属的制取；亦阐述了当代稀土金属的新材料、金属间化合物及合金的制备等过程的理论与工艺。

本书第一、二、三、四章由张新编写，五、六、七、八章由张长鑫编写。本书编写过程得到刘爱生、张福林的帮助，初稿编成后由刘爱生、段淑贞、孙金冶等审阅，在此一并表示感谢！

本书内容较多，除供有色金属冶金专业学生必修外，还可供从事稀土金属冶金科研与生产的科技人员参考。

限于作者水平，书中错误或不妥之处在所难免，恳切希望读者批评指正。

作者

1995年12月

EAC50/13

目 录

第一章 绪论	1
第一节 稀土元素概述	1
第二节 稀土元素的电子结构、价态和镧系收缩	6
第三节 稀土元素及其化合物的性质	9
第四节 稀土元素的应用	23
习题与思考题	26
第二章 稀土精矿分解和稀土的一般化学分离方法	27
第一节 稀土精矿分解的热力学	27
第二节 稀土精矿分解的动力学	31
第三节 稀土精矿分解工艺	37
第四节 分级结晶与分级沉淀	55
第五节 选择性氧化与还原	61
习题与思考题	66
第三章 有机溶剂液-液萃取分离法	67
第一节 溶剂萃取的基本知识	67
第二节 溶剂萃取过程热力学	82
第三节 中性配合萃取体系	92
第四节 酸性配合萃取体系	103
第五节 离子缔合萃取体系	115
第六节 协同萃取体系	126
第七节 溶剂萃取过程动力学	131
第八节 萃取工艺设计及萃取设备	140
第九节 液膜分离法	154
习题与思考题	168
第四章 离子交换色层分离	169
第一节 离子交换树脂	169
第二节 离子交换平衡及其动力学	176
第三节 离子交换色层理论	180
第四节 离子交换色层分离稀土元素的基本原理与实践	185
第五节 离子交换色层分离过程的影响因素	192
第六节 萃取色层分离法	196
第七节 萃取色层分离稀土	202
习题与思考题	206
第五章 热还原制备稀土金属	207
第一节 稀土金属制备的特点	207

第二节	金属热还原的理论基础	210
第三节	制取金属的原辅材料	213
第四节	稀土金属热还原设备与工艺	224
第五节	稀土氧化物 La (Ce) 热还原动力学	239
第六节	中间合金法	241
第七节	碳热还原法制取稀土金属	244
第八节	铝热还原法制取 RE-Al 合金	246
第九节	还原扩散法制取永磁材料及储氢材料	249
第十节	在熔体里还原制取稀土合金	260
	习题与思考题	261
第六章	稀土铁合金的制取	263
第一节	稀土元素在铁中的固溶度	263
第二节	制取稀土铁合金的原料	266
第三节	碳热还原法制取稀土铁合金	269
第四节	金属热还原法制取稀土铁合金	275
第五节	喷粉技术在冶炼稀土铁合金中的应用	282
第六节	影响金属热还原制备稀土铁合金的因素	284
第七节	中频感应炉冶炼稀土球化剂和蠕化剂	288
	习题与思考题	290
第七章	稀土金属熔盐电解	291
第一节	熔盐电解的特征	291
第二节	稀土熔盐的物理化学性质	293
第三节	熔盐和稀土金属、氧化物及卤化物的相互作用	312
第四节	电解质选择原则	318
第五节	稀土电解的经济技术指标	319
第六节	电解原料	321
第七节	电解设备	322
第八节	电解实践	327
第九节	影响稀土熔盐电解的因素	330
第十节	电解槽的槽型	333
第十一节	稀土电解过程中 Sm、Nd 行为	336
第十二节	水不溶物对电解的影响	337
第十三节	稀土电解电极过程	339
第十四节	稀土合金的制取	346
	习题与思考题	367
第八章	高纯金属的制取	368
第一节	真空蒸馏	368
第二节	电迁移、区域熔炼	382
第三节	激光精炼	388

第四节 电解精炼.....	389
习题与思考题.....	395
参考文献.....	396

第一章 绪 论

第一节 稀土元素概述

一、稀土元素概念

稀土元素包括原子序数从 57 到 71 的镧系元素，以及与镧系元素在化学性质上相似的原子序数为 39 的钇和 21 的钪共 17 种元素。

镧系元素是位于周期表中属于第ⅢB族的镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钷 (Pm)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb)、镥 (Lu) 共 15 种元素，其中 (Pm) 是放射性元素。

稀土元素是在 1794 年由芬兰科学家 J. 加多林 (Johan Gadolin) 研究瑞典伊特比 (Ytterbite) 矿石时首先发现的，他从硅铍钇矿中发现元素钇，以后人们又连续不断地发现了其他稀土元素，见表 1-1，直至 1947 年马林斯基 (J. A. Marinsky) 等人才从核反应堆中铀分裂碎片内得到了钷。在 1972 年也从天然铀矿中发现了微量钷，至此，17 个稀土元素在地壳中全部被发现。

十八世纪末十九世纪初，虽然发现了钇土等，但由于找到稀土矿很少。而且，当时的技术水平所限，很难将其分离成单独的元素，只能分离出氧化物，当时习惯于把不溶于水的固体氧化物叫做“土”，因此把它们称为稀土元素。

稀土元素在地壳 (以厚度 16km 计) 中的分布十分广泛，数量也不少，17 种稀土元素的总量在地壳中占质量百分数为 0.0153%，见表 1-2，比常见的 Cu (铜) 元素还多。其中克拉克值 (表示某一元素在地壳中的质量百分比) 最大的是铈占 0.0046%，其次是钇、钕、镧等，它们的含量与常见的锌、锡、钴等差不多，除钷外最少的铥、镱、铽、铕、钐等也比铍、银、汞等多。从上述可知稀土元素其实并不稀少，在地壳中藏量极为丰富，而且也不是“土”是典型的金属。

表 1-1 稀土元素发现年代次序

年代	元素名称	所发现的试样	发 现 者 名
1794	钇	钇土 (硅铍钇矿)	加多林 (J. Gadolin)
1803	铈	钙铁石	克拉普罗特 (M. H. Klaproth) 伯齐利厄斯 (J. J. Berzelius) 黑辛格 (W. Hisinger)
1839	镧	旧称铈土	莫桑德 (K. G. Mosander)
1841	(镨钕)	旧称铈土	莫桑德 (K. G. Mosander)
1843	铽	旧称钇土	莫桑德 (K. G. Mosander)
	铒	旧称钇土	莫桑德 (K. G. Mosander)
1878	镱	旧称铒土	马利格纳克 (J. C. G. de Marignac)
1879	钪	黑稀金矿石	尼尔森 (L. F. Nilson)
	钬	旧称铒土	克利夫 (P. T. Cleve)
	铥	旧称铒土	克利夫 (P. T. Cleve)
	钐	镨钕	波依斯包德莱 (Lecoq de Boisbaudran)
1880	钆	钐	马利格纳克 (J. C. G. de Marignac)

年代	元素名称	所发现的试样	发 现 者 名
1885	铈	锆铈	韦尔斯巴赫 (A. Von Welsbach)
	镨	锆铈	韦尔斯巴赫 (A. Von Welsbach)
1886	铈	铈	波依斯包德莱 (L. de Boisbaudran)
1901	钕	钕	德马赛 (E. A. Demarcay)
1907	镧	镧	尤贝恩 (G. Urbain)
			韦尔斯巴赫 (A. Von Welsbach)
1947	钷	核裂变产物	马林斯基 (J. A. Marinsky)
			格伦丹宁 (L. E. Glendenin)
			科里尔 (C. E. Coryell)

表 1-2 各种元素在地壳中的质量百分数

元素	质量百分数/(%)	元素	质量百分数/(%)	元素	质量百分数/(%)	元素	质量百分数/(%)	元素	质量百分数/(%)
O	47.2	Cr	0.02	Ge	7×10^{-4}	Br	1.6×10^{-4}	Tc	1×10^{-6}
Si	27.6	Zr	0.02	Cs	7×10^{-4}	Ho	1.15×10^{-4}	Ru	5×10^{-7}
Al	8.8	V	0.015	Sm	6.47×10^{-4}	Eu	1.06×10^{-4}	Pt	5×10^{-7}
Fe	5.10	Cu	0.01	Gd	6.36×10^{-4}	W	1×10^{-4}	Au	5×10^{-7}
Ca	3.60	N	0.01	Be	6×10^{-4}	Tb	9.1×10^{-5}	Ne	5×10^{-7}
Na	2.64	Ni	0.008	Pr	5.53×10^{-4}	Lu	7.5×10^{-5}	Rh	1×10^{-7}
K	2.60	Li	0.0065	As	5×10^{-4}	Se	6×10^{-5}	Re	1×10^{-7}
Mg	2.10	Zn	0.005	Sc	5×10^{-4}	Cd	5×10^{-5}	Ir	1×10^{-7}
Ti	0.60	Ce	0.0046	Dy	4.5×10^{-4}	Sb	4×10^{-5}	Xe	3×10^{-8}
H	0.15	Sn	0.004	Ar	4×10^{-4}	I	3×10^{-5}	Kr	2×10^{-8}
C	0.10	Co	0.003	Hf	3.2×10^{-4}	Tm	2×10^{-5}	Pa	1×10^{-10}
Mn	0.09	Y	0.0028	B	3×10^{-4}	Bi	2×10^{-5}	Ra	1×10^{-10}
P	0.08	Nd	0.00239	Mo	3×10^{-4}	In	1×10^{-5}	Po	2×10^{-14}
S	0.05	La	0.0018	U	3×10^{-4}	Ag	1×10^{-5}	Ac	6×10^{-14}
Cl	0.045	Pb	0.0016	Tl	3×10^{-4}	Hg	7×10^{-4}	Pu	1×10^{-15}
Sr	0.04	Ga	0.0015	Yb	2.66×10^{-4}	Os	5×10^{-4}	Rn	7×10^{-14}
Rb	0.03	Nb	0.001	Er	2.47×10^{-4}	Te	1×10^{-6}	Pm	4.5×10^{-24}
F	0.027	Th	8×10^{-4}	Ta	2×10^{-4}	Pd	1×10^{-6}		

稀土元素除了钪与其它 16 种元素在自然界中共生关系不太密切,性质也不十分接近外,其余元素根据本身的性质上的某些差异和分离工艺的要求分别分为轻、重稀土两组或轻、中、重稀土三组,其分组方法如下:

根据稀土元素的性质和结构，可将稀土分为两组：轻稀土组（又称铈组），包括镧、铈、镨、钕、钐、铕；重稀土组（又称钇组），包括钆、铽、镱、铥、钬、铒、铉、镱、镱、铪。

如果根据分离工艺需要,例如 P_{204} 萃取剂分组工艺特点,可将稀土元素分为下列三组:

- (1) 轻稀土, 镧、铈、镨、钕;
(2) 中重稀土, 钐、铕、钆;

- (3) 重稀土, 铽、镱、铥、钬、铈、镧、铈、钇。

另外有人按照稀土硫酸复盐溶解度大小将稀土元素分为以下三组：

- (1) 铈组 (难溶性), 镧、铈、镨、钕、钐;
(2) 铀组 (微溶性), 铀、钍、铀、镭;

(3) 钇组 (可溶性), 钇、铈、铈、铈、铈、铈。

二、稀土资源

稀土矿物有 200 多种, 大约有 50 余种有工业价值, 作为主要工业原料的有独居石、氟碳铈矿、磷铈矿、硅铈矿、易解石、黑稀金矿等十几种矿物, 见表 1-3。

稀土元素在上述矿物中的赋存状态主要有以下三种:

(1) 参加矿物的晶格, 构成矿物的必不可少的成份, 这类矿物即通常所谓的稀土矿物, 如独居石、氟碳铈矿等;

表 1-3 重要稀土矿物的特征

矿物名称	化学组成	稀土总量/%	主要元素含量/%	性 状
氟碳铈矿 (Bastnaesite)	Ce (CO ₃ F)	74.77	铈 53, 镧 22	蜡黄色或红褐色 硬度 4.0~5.2 密度 4.7~5.1
氟菱钙铈矿 (Parisite)	Ce ₂ Ca [(CO ₃) ₃ F ₂]	60.30	铈 55, 镧 29	黄, 黄褐, 红褐色 硬度 4.2~4.6 密度 4.2~4.5
菱氟铈钙矿 (Doverite)	YCa [(CO ₃) ₂ F]	49.59	钇 46	白, 浅黄褐色 硬度 3~4 密度 3.90
独居石 (Monazite)	Ce (PO ₄)	65.13	铈 40.16, 镧 27.67	橙黄, 红褐, 黄绿色 硬度 5~5.5 密度 4.8~5.4
磷铈矿 (Xenotime)	Y (PO ₄)	62.02	钇 49, 铈 12	浅黄, 棕, 浅黄绿色 硬度 4~5 密度 4.3~4.8
褐铈铈矿 (Fergusonite)	YNbO ₄	39.94	钇 56, 镧 11	黄褐, 黑褐 硬度 5.5~6.6 密度 4.9~5.8
黑稀金矿 (Euxenite)	(Y, U) (Nb, Ti) ₂ O ₆	20.82	钇 47.0, 铈 11.0	浅绿, 褐, 黑色 硬度 5.5~6.5 密度 4.3~5.8
钇萤石 (Yttrofluorite)	(Ca, Y) (F, O) ₂	17.5	钇 55, 铈 11	浅紫, 绿色 硬度 4.5 密度 3.5

(2) 以类质同象置换 (钙、锶、钡、锰、锆、钽等元素) 的形式分散于许多造岩矿物和另外一些稀有矿物中, 如钛铈矿等;

(3) 以离子吸附状态, 被风化壳的高岭土等硅铝酸盐矿物所吸附在矿物的表面和颗粒之间。

作为主要工业原料的稀土矿, 在国外已查明储量估计为 1.04×10^{10} kg, 其中氟碳铈矿约 5.30×10^9 kg, 独居石 4.93×10^9 kg, 两者占稀土总储量的 97%, 按国别分, 美国 (占 55%, 主要矿物为氟碳铈矿), 其次是印度 (约占 25%), 前苏联 (占 5%) 和南非等, 见表 1-4。

我国是稀土大国, 稀土资源极为丰富, 其特点是:

(1) 储量大。估计有 3.6×10^{10} kg (以 REO 计) 占世界储量 (4.5×10^{10} kg) 的首位, 并

且无论是轻稀土还是重稀土储量均十分可观。

(2) 分布广。在我国从北到南, 从东到西十几个省区都有稀土矿。

(3) 矿种全、类型多。对于作为主要工业原料的十几种稀土矿物我国基本都具备, 特别是下述三种:

1) 混合型稀土矿: 主要是含氟碳铈矿和独居石的混合矿物, 以稀土矿储量居世界第一, 其化学成分主要含有稀土、铈和铈等的氟碳酸盐和磷酸盐, 原矿稀土 (RE_2O_3) 含量一般为 5%~6%, 其中稀土的配分大约 La-Eu 的轻稀土 (氧化物) 含量占稀土氧化物的 97%, 重稀土含量很少, Y_2O_3 约占 0.3%, 还含有微量的铀和钍, 如表 1-5 所示。

2) 离子吸附型矿: 工业储量占全国第二位。根据其组成为轻稀土为主的和重稀土为主的两类矿物, 其中 Ce 含量较 La 少, Eu 含量比其他矿物都高, 重稀土中钇含量较高, 此矿含放射性元素很低, 易开采, 是我国独特的矿藏, 世界其他国家尚未发现。其稀土含量及配分见表 1-5。

3) 独居石矿: 主要是稀土磷酸盐, 其中铈占稀土总量的 40% 以上, 钇组稀土仅占 5% 并有少量的铀和钍, 独居石和其他矿物原料的稀土配分均见表 1-5。

稀土元素铈虽然稀少但分布广泛, 铈不一定只存在含稀土的矿物中, 铈的代表性矿物仅有铈钇石一种, 化学组成是 $([\text{Y}], \text{Sc})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 其主要成分的质量百分数如下:

Fe_2O_3	Sc_2O_3	Y_2O_3	SiO_2	BeO
2.83%	42.06%	8.89%	45.45%	0.51%

这种矿物主要分布在挪威南部的伊夫兰德 (Iveland) 和埃维耶 (Evje) 的花岗伟晶岩中, 与黑稀金矿、磷钇矿、独居石、绿柱石等一起共存, 也赋存于马达加斯加岛的伟晶岩中。但这种矿石储量极少。

铈与稀土矿物伴生时, 存在于硅铈钇矿和黑稀金矿物中, 此外也广泛分布在多种矿物中, 在普通的钨矿、锡矿中含有 0.1%~1.0% 氧化铈。例如, 我国的广西、湖南等地的锡矿, 江西省赣州和浙江省的钨矿, 福建省的磁铁矿中都含少量的铈。

三、稀土元素冶金工艺简述

由于稀土元素之间化学性质相似, 另外稀土元素往往与其他元素共生形成较复杂的矿物, 因此给稀土冶金带来很多困难, 其工艺流程一般比较复杂。从矿物中提取稀土元素的

表 1-4 世界稀土资源的储量 (单位: $\text{REO}1 \times 10^4 \text{kg}$)

地区, 国家	储量	远景储量
北美		
美国	4900	5200
加拿大	182	197
合计	5100	5400
南美		
巴西	20	73
欧洲		
前苏联	450	500
芬兰, 挪威, 瑞典	50	55
合计	500	560
非洲		
马达加斯加	50	55
南非	357	321
埃及	100	110
马拉维	297	330
肯尼亚	13	13
布隆迪	1	1
合计	820	830
亚洲		
中国	36000	38000
马来西亚	30	35
印度	2220	2500
南朝鲜	45	50
斯里兰卡	13	14
泰国	1	1
合计	38000	41000
大洋洲		
澳大利亚	184	200
世界合计	45000	48000

表 1-5 主要稀土矿石的稀土元素配位

稀土	氟碳铈矿		独居石				磷钇矿			离子吸附型矿		铀回收液
	美国	中国	澳大利亚	印度	美国	中国	马来西亚	澳大利亚	中国	中国龙南矿	中国寻乌矿	
La ₂ O ₃	32.00	27.0	23.90	23.0	17.47	23.35	0.5	3.5	1.20	2.18	29.84	0.8
CeO ₂	49.00	50.0	46.03	46.0	43.73	45.69	5.0	7.2	8.00	<1.09	7.18	3.7
Pr ₆ O ₁₁	4.40	5.0	5.05	5.5	4.98	4.16	0.7	1.0	0.60	1.08	7.14	1.0
Nd ₂ O ₃	13.50	15.0	17.38	20.0	17.47	15.74	2.2	3.5	3.50	3.47	30.18	4.1
Sm ₂ O ₃	0.50	1.1	2.53	4.0	4.87	3.05	1.9	1.9	2.15	2.34	6.32	4.5
Eu ₂ O ₃	0.10	0.2	0.05		0.16	0.10	0.2	0.1	<0.2	<0.1	0.51	0.2
Gd ₂ O ₃	0.30	0.4	1.49		6.56	2.03	4.0	0.3	5.00	5.69	4.21	8.5
Tb ₄ O ₇	0.01		0.04		0.26	0.10	1.0	0.1	1.20	1.13	0.46	1.2
Dy ₂ O ₃	0.03		0.69		0.90	1.02	8.7	7.9	9.10	7.48	1.77	11.2
Ho ₂ O ₃	0.01		0.05		0.11	0.10	2.1	1.8	2.60	1.60	0.27	2.6
Er ₂ O ₃	0.01	1.0	0.21	1.5	0.04	0.51	5.4	11.0	5.60	4.26	0.80	5.5
Tm ₂ O ₃	0.02		0.01		0.03	0.51	0.9	1.0	1.30	0.60	0.13	0.9
Yb ₂ O ₃	0.01		0.12		0.21	0.51	6.2	5.5	6.00	3.34	0.62	4.0
Lu ₂ O ₃	0.01		0.04		0.03	0.10	0.4	0.2	1.80	0.47	0.13	0.4
Y ₂ O ₃	0.10	0.3	2.41		3.18	3.05	60.8	55.0	59.30	64.10	10.07	51.4
合 计	100.00	100.0	100.00	100.0	100.00		100.0	100.0				100.0

·引自《レア、アス》,三岛良绩主编,日本新金属协会出版(1989)。

工艺的确定, 主要根据矿物的基本物理化学性质、矿物的组成和工业产品的要求来定, 主要包括三个阶段: 精矿分解; 稀土纯化合物的制取; 稀土金属的制备。

(一) 精矿分解

精矿分解是利用某些化学试剂与精矿作用, 将矿物的化学结构破坏, 使稀土元素与伴生元素初步分离或富集的过程, 其中又分为火法分解和湿法分解两种。

1. 火法分解

(1) 碳酸钠焙烧法。这种方法是利用碳酸钠与精矿(如氟碳铈矿)在 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 下进行反应, 使稀土变为可溶于酸的氧化物等。

(2) 浓硫酸焙烧法。这种方法是利用精矿(如混合型轻稀土精矿)与浓硫酸混合加热至 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$, 稀土与钍生成可溶性硫酸盐, 与其他元素初步分离。

(3) 氯化法。这种方法是精矿如氟碳铈矿或独居石在高温和有炭存在下, 使稀土元素与氯作用而转化成稀土氯化物, 根据蒸气压的不同与杂质氯化物达到初步分离。

2. 湿法分解

(1) 氢氧化钠分解法。这种方法是精矿(混合型稀土矿或独居石)与浓 NaOH 溶液在 $135\sim 140^{\circ}\text{C}$ 下反应, 使稀土留在固相, 其他杂质迁入溶液, 以达到初步分离。

(2) 硫酸分解。在 $230\sim 250^{\circ}\text{C}$ 用浓 H_2SO_4 与精矿(如独居石)作用, 使稀土转化成易溶于水的可溶性化合物。

(3) 盐分解。这主要用于南方离子型稀土矿, 将矿物用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4Cl 、 NaCl 等溶液浸出, 即可直接得到相应的稀土溶液。

(二) 稀土纯化合物制取

1. 一般化学分离方法 主要利用稀土硫酸复盐或草酸盐的难溶性, 使之与非稀土杂质元素分离, 或利用稀土硝酸铵复盐进行分级结晶使之提纯, 以及利用氧化还原沉淀法进行稀土某些元素的分离或提取。

2. 溶剂萃取法 利用有机萃取剂把稀土元素从相应的水溶液中提取出来, 从而使之与杂质元素分离并达到提纯的目的。

3. 离子交换法 利用有机离子交换树脂, 可以将稀土全分离, 以制取高纯稀土化合物。另外应用萃取色层和液膜分离等方法, 也是当前制取稀土纯化合物的有效方法。

(三) 稀土金属的制备

稀土金属的制取目前主要用金属热还原法和熔盐电解法, 对轻稀土元素多采用熔盐电解法, 重稀土元素则以金属热还原法为主。

以上的稀土冶炼方法将在以后章节中详细加以叙述。

第二节 稀土元素的电子结构、价态和镧系收缩

一、稀土元素的电子结构和价态

稀土元素的性质非常相似, 特别是镧系元素更为突出, 因此将其分离成单一元素时, 造成很大困难。其原因和稀土元素原子的电子结构特征有密切关系, 表 1-6 列出了稀土元素原子的电子层结构。从表中可以看出, 其中 15 种镧系元素的特点是原子的最外层电子已填充到 $6s^2$, 次外层的 $5s^2 5p^6$ 也已填满, $5d$ 还空着或仅有一个电子, 而处于内层的 $4f$ 电子却刚刚开始填充, 到镱填满的共 14 个, 铈的最外层是 $(4s)^2$, 次外层是 $(3s)^2 (3p)^6 (3d)^1$, 钇

的最外层是 $(5s)^2$ ，次外层是 $(4s)^2 (4p)^6 (4d)^1$ 。所以 17 种稀土元素的原子的最外电子结构相似，它们与别的元素化合时通常失去最外层的 2 个 s 电子，次外层的一个 d 电子（无 $5d$ 电子时则失去一个 $4f$ 电子），故正常的原子价是 3 价，这是稀土元素的共同性，也是造成它们化学性质相似的基本原因。

另外由于稀土元素之间电子层结构上的差异，在化合价方面又表现了各自的特殊性，即 $4f$ 电子的数目对价态也有次要的影响。根据光谱学上的洪特（Hund）规则，在原子或离子的电子层结构中（如表 1-6 所示），当同一层处于全空、全满或半满的状态时比较稳定，所以 $4f$ 亚层处于 $[4f]^0$ (La^{3+})， $[4f]^7$ (Gd^{3+}) 和 $[4f]^{14}$ (Lu^{3+}) 时比较稳定。在表中它们下方的元素 (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+}) 比稳定状态多 1 或 2 个电子，它们可氧化成 4 价，在它们上方的元素 (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+}) 比稳定状态少 1 或 2 个电子，它们可还原成 2 价，因而造成了稀土元素“不正常价态”的存在。

表 1-6 稀土元素的电子层结构和半径

原子序	元素	符号	原子的电子层结构					金属原子	3价离子	3价离子	
				4f	5s	5p	5d	6s	半径 $\times 10^{-10}/\text{m}$	结构	半径 $\times 10^{-10}/\text{m}$
57	镧	La	内部各层已填满，共46个电子	0	2	6	1	2	1.877	$[\text{Xe}] 4f^0$	1.061
58	铈	Ce		1	2	6	1	2	1.824	$[\text{Xe}] 4f^1$	1.034
59	镨	Pr		3	2	6		2	1.828	$[\text{Xe}] 4f^2$	1.013
60	钕	Nd		4	2	6		2	1.821	$[\text{Xe}] 4f^3$	0.995
61	钷	Pm		5	2	6		2	(1.810)	$[\text{Xe}] 4f^4$	(0.98)
62	钐	Sm		6	2	6		2	1.802	$[\text{Xe}] 4f^6$	0.964
63	铕	Eu		7	2	6		2	2.042	$[\text{Xe}] 4f^6$	0.950
64	钆	Gd		7	2	6	1	2	1.802	$[\text{Xe}] 4f^7$	0.938
65	铽	Tb		9	2	6		2	1.782	$[\text{Xe}] 4f^8$	0.923
66	镝	Dy		10	2	6		2	1.773	$[\text{Xe}] 4f^9$	0.908
67	钬	Ho		11	2	6		2	1.766	$[\text{Xe}] 4f^{10}$	0.894
68	铒	Er		12	2	6		2	1.757	$[\text{Xe}] 4f^{11}$	0.881
69	铥	Tm		13	2	6		2	1.746	$[\text{Xe}] 4f^{12}$	0.869
70	镱	Yb		14	2	6		2	1.940	$[\text{Xe}] 4f^{13}$	0.858
71	镥	Lu		14	2	6	1	2	1.734	$[\text{Xe}] 4f^{14}$	0.848
21 39	钪 钇	Sc Y		3d	4s	4p	4d	5s	1.641 1.801	[A] [Kr]	0.68 0.88
			内部填满18	1 10	2 2			1 2			

注：引自 J. A. C. S., 76, 5237 (1954)。

通过研究现已确知，镧系元素中只有 Ce、Pr、Nd、Tb 和 Dy 五个元素能形成 +4 价氧化态化合物。Ce (IV) 的化合物无论在固态和溶液中均有足够的稳定性，至于 Pr、Nd、Tb 和 Dy 的 +4 价氧化态化合物，则主要以固态化合物形式存在。而且多以含氟和含氧化合物为主，这些元素的 +4 价氧化态化合物在水溶液中极不稳定。Nd (IV) 和 Dy (IV) 在水溶液中目前尚未发现。最近研究表明，当水溶液中有适当的配合剂存在时，由于降低了相应电对的电极电势 $E_{\text{M}(\text{IV})/\text{M}(\text{III})}$ ，而 Pr (IV) 和 Tb (IV) 可以被稳定在水溶液中，Nd (IV) 和 Dy (IV) 则仅存在于少数固态化合物中，显然这是由于 $E_{\text{Nd}(\text{IV})/\text{Nd}(\text{III})}^0 = +5.0\text{V}$ 和 $E_{\text{Dy}(\text{IV})/\text{Dy}(\text{III})}^0 = +5.2\text{V}$

太高的缘故。

现除了 Pm、Lu、Y 及 Sc 外，几乎所有其他稀土离子的 +2 价氧化态化合物均已获得，但多数尚未能获得纯化合物。例如用汞阴极电解法可制得 2 价镧、铈、钕、钐、铕、钇、铽、镨等。采用 γ 辐射、中子或 X 射线辐照的方法，可使全部稀土在碱土金属卤化物单晶（如 CaF_2 、 SrF_2 ）中的离子还原成 2 价，这是由于射线照到含有 3 价稀土离子的 CaF_2 晶体，可在晶体中引起电离，电离产生电子被 3 价稀土离子吸收后就还原成 2 价。

二、镧系收缩及其与稀土分组

1. 镧系收缩 表 1-6 中列出了三价镧系离子的半径，从 La^{3+} 到 Lu^{3+} 依次减少，这是由于稀土离子结构分布从镧到镥随着原子序数的增加，核电荷也相应增加，电子层数保持不变。而增加的电子填入较内的 $4f$ 层上， $4f$ 层电子云不是全部地分布在 $5s5p$ 壳层的内部，对所增加的核电荷不能完全屏蔽，这种不完全屏蔽可以通过计算原子实有效正电荷来描述。

f 过渡元素的原子实有效正电荷可通过下式计算：

$$z' = z - \text{内层电子数} - 6 \times f \text{ 电子数}$$

其中， z' 为原子实有效正电荷， z 为元素核电荷数，6 为屏蔽常数，在 3 价镧系离子中， $4f$ 电子的屏蔽常数为 0.85。

在 La^{3+} 的情况下，原子核所带正电荷数为 57，内层电子结构为 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}$ 共 46 个电子，没有 f 电子，故：

$$z' = 57 - 46 = 11$$

即原子实有效正电荷为 11 个单位，这 11 个有效正电荷吸引 $5s^2, 5p^6$ 8 个电子形成 La^{3+} 离子。

在 Ce^{3+} 的情况下，原子核所带正电荷为 58，内层电子数仍为 46 个，但多了一个 f 电子，故：

$$z' = 58 - 46 - 0.85 \times 1 = 11.15$$

即 Ce^{3+} 的原子实有效正电荷较 La^{3+} 增加了 0.15 个单位，因此 Ce^{3+} 吸引外层电子的力量比 La^{3+} 强一些，故离子半径也就缩小了一些，同理可以算出 Lu^{3+} 的原子实有效正电荷为：

$$z' = 71 - 46 - 0.85 \times 14 = 13.1$$

从上述推导可知，随着核电荷的增加，而使原子核对外层的 $5s^2 5p^6$ 的电子的引力也相应增加，即使原子核对电子云的拉力增强，电子云更靠近核，造成离子半径逐渐减小。这种造成镧系元素离子半径随着原子序数的增加而逐渐减小的现象被称为镧系收缩，如图 1-1 所示。

稀土元素的原子半径，它是指金属晶体中两个原子的核间距的一半。由表 1-6 中可见，除铕和铽反常外，金属原子半径从镧 ($1.877 \times 10^{-10} \text{m}$) 到镥 ($1.734 \times 10^{-10} \text{m}$) 略有缩小的趋势（图 1-2），但不如离子半径缩小得多。凡是金属，其原子半径都比离子半径大，这是因为金属原子的电子层要比离子多一层，所以稀土金属原子的最外层是 $6s$ ， $4f$ 就居于第二内层，它对原子核的屏蔽作用接近 100%，因而镧系收缩的效果就不明显了。金属的原子半径大致相当于最外层电子云密度最大的地方，因此在金属中，最外层电子可以在晶格之间自由运动，成为传导电子，除铕和铽以外的稀土金属原子有 3 个传导电子，即 $(6s)^2 (5d)^1$ ，无 $5d$ 电子时， $4f$ 电子中有一个是传导电子，而铕和铽则只有两个传导电子，即 $(6s)^2$ ，这样可以使 $(4f)^7$ 和 $(4f)^14$ 保持稳定的状态，这就是铕和铽的金属原子半径特别大的原因。

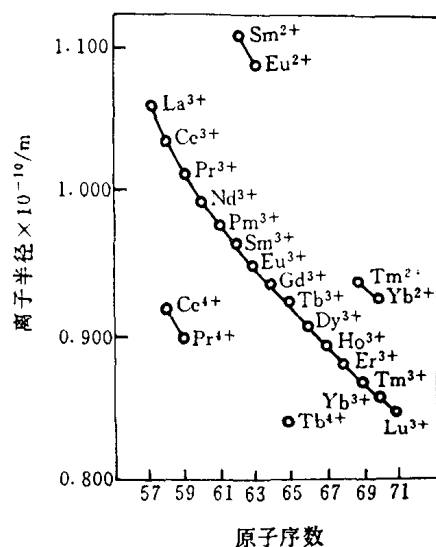


图 1-1 3 价镧系离子的半径与原子序数的关系

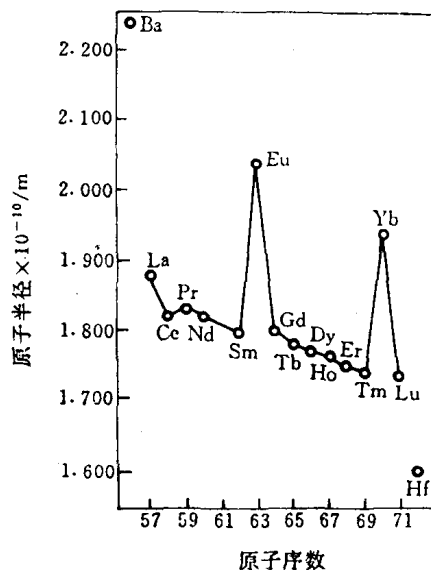


图 1-2 稀土金属的原子半径

2. 镧系收缩和稀土分组关系 镧系收缩的结果是 3 价稀土离子半径从 $1.06 \times 10^{-10} \text{m}$ (La^{3+}) 缩小到 $0.88 \times 10^{-10} \text{m}$ (Lu^{3+}), 共缩小 $0.213 \times 10^{-10} \text{m}$, 平均两个相邻元素之间缩小 $0.015 \times 10^{-10} \text{m}$ 。在萃取、离子交换、化学分离等生产工艺中应用的稀土配合物, 极大部分是与氧原子配位的配合物。稀土与氧的结合, 电价键是主要的, 结合力的强弱与核间距离的平方成反比, 所以稀土离子半径的大小是决定稀土离子配合能力强弱的主要因素之一。稀土离子半径随原子序数增加而收缩, 它的配合能力随原子序数的增加而增强, 在生产上可以利用配合能力的强弱来分离稀土元素。例如磷酸二异辛酯 [即二 (2-乙基己基) 磷酸简称 P_{204}] 萃取剂在一定的酸度下, 对各个 3 价稀土离子的萃取率随着原子序数的增加而增强, 因此利用 P_{204} 可以进行钪/钇分组, 钆/铽分组等。钇 (Ⅲ) 的离子半径为 $0.88 \times 10^{-10} \text{m}$ 和其他重稀土差不多, 位于铈的附近, 因此钇在稀土分组时被归入重稀土内, 这就是重稀土元素称为钇组的原因。

由于稀土 3 价离子半径大小相似, 晶体中的稀土离子彼此可以相互取代而呈类质同晶现象, 钇的离子半径和其他重稀土相似, 所以常与其他重稀土元素共存于矿物中; 而铈的离子半径和其他稀土离子相差较远, 故一般不与稀土矿共存。

第三节 稀土元素及其化合物的性质

一、稀土元素的物理和化学性质

(一) 稀土元素的物理性质

镧系元素一般是银白色金属, 其中镨钕略带浅黄色, 三价镧系元素离子溶液的颜色以钆为中点对称性的变化, 如表 1-7 所示。

表 1-7 3 价镧系元素离子在晶体或水溶液中的颜色

离子	f 电子数	光谱项	主要吸收谱线/nm	颜色	主要吸收谱线/nm	光谱项	f 电子数	离子
La ³⁺	0	¹ S ₀	—	无	—	¹ S ₀	14	Lu ³⁺
Ce ³⁺	1	² F _{5/2}	210.5, 222.0, 238.0, 252.0	无	975.0	² F _{7/2}	13	Yb ³⁺
Pr ³⁺	2	³ H ₁	444.5, 469.0, 482.2, 588.5	绿	360.0, 682.5, 780.0	³ H ₆	12	Tm ³⁺
Nd ³⁺	3	⁴ I _{9/2}	354.0, 521.8, 574.5, 739.5, 742.0, 797.5, 803.0, 868.0	淡红	364.2, 379.2, 487.0, 522.8, 652.5	⁴ I _{15/2}	11	Er ³⁺
Pm ³⁺	4	⁵ I ₄	548.5, 568.0, 702.5, 735.5	粉红、淡黄	287.0, 361.1, 416.1, 450.8, 537.0, 641.0	⁵ I ₈	10	Ho ³⁺
Sm ³⁺	5	⁶ H _{5/2}	362.5, 374.5, 402.0	黄	350.4, 365.0, 910.0	⁶ H _{15/2}	9	Dy ³⁺
Eu ³⁺	6	⁷ F ₀	375.5, 394.1	无	284.4, 350.3, 367.7, 487.2	⁷ F ₆	8	Tb ³⁺
Gd ³⁺	7	⁸ S _{7/2}	272.9, 273.3, 275.4, 275.6	无	272.9, 273.3, 275.4, 275.6	⁸ S _{7/2}	7	Gd ³⁺

·或略带淡粉红色。

其他物理性质列于表 1-8 中。

从表中可以看出,大部分金属呈密集六方晶格或面心立方晶格结构,但钐是菱形结构,铈是体心立方结构。

稀土金属的沸点一般都较高,其熔点除铈和镱外,随原子序数的递增而升高,且轻稀土元素比较低(804~1052℃),重稀土元素除镱外熔点较高(1350~1700℃)。

稀土金属的导电率都较低,电阻率(25℃)大约为 $10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$,但镧在低温时表现出超导性。高纯的稀土金属具有可塑性可以制成线材和板材,其中钐和镱的可塑性最好,稀土金属的硬度,除铈、铈、镱外均随原子序数的增加而增加。

在一般温度下稀土金属都是顺磁性物质,具有很高的磁化率,其中钐、镓、钆具有铁磁性,而且它们的顺磁性随温度的降低而增加,3 价镧系离子的磁矩如图 1-3 所示。

稀土金属钐、钐、铈具有较大的热中子俘获截面,钐的热中子俘获截面几乎比所有元素都大为 $46\times 10^{-25}\text{m}^2$,而常用以调节反应堆工作的镉为 $25\times 10^{-26}\text{m}^2$,硼为 $715\times 10^{-28}\text{m}^2$,但有些稀土金属的热中子俘获截面却非常小,例如铈为 $0.70\times 10^{-28}\text{m}^2$,钐为 $1.27\times 10^{-28}\text{m}^2$ 。

(二) 稀土元素化学性质

稀土金属的化学活性很强,它们的活性仅次于碱土金属,在 15 种镧系元素中其金属的活泼性次序排列由镧→镱递减,而铈、钐的活泼性也低于镧,因此镧化学性质表现最活泼。

稀土金属几乎能与所有的元素相互作用,它们能生成极稳定的氧化物、卤化物、硫化物等,在较低的温度下能与氢、碳、氮、磷及其他一些元素反应。稀土金属能分解水,能溶解于盐酸、硫酸和硝酸中,稀硝酸只能溶解金属铈。

由于稀土金属能形成难溶的氟化物和磷酸盐的保护膜,因而难溶于氢氟酸和磷酸中。

与氧相互作用:稀土金属在空气中稳定性不同,如镧、铈和镱在空气中迅速被氧化,但钐、钐和钐的氧化程度很低,能长时间保持金属光泽。